

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-260453  
(43)Date of publication of application : 22.09.2000

(51)Int.CI. H01M 8/04  
H01M 4/92  
H01M 8/10

(21)Application number : 11-056870      (71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD  
(22)Date of filing : 04.03.1999      (72)Inventor : SUZUKI MINORU

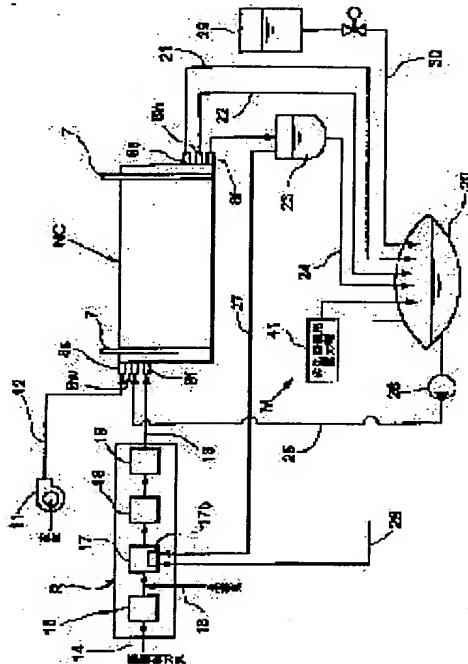
(72)Inventor : SUZUKI MINORU  
YAMAZAKI OSAMU  
ECHIGO MITSUAKI

(54) DEGRADATION RECOVERY PROCESSING METHOD OF FUEL CELL

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a degradation recovery processing method capable of recovering the degraded power generation performance attributable to the adhesion of metal ions to a high-polymer film.

**SOLUTION:** In relation to a degradation recovery processing method of a fuel cell wherein a cell provided with an oxygen electrode on one surface of a high-polymer film used as an electrolyte layer and a fuel electrode on the other surface thereof is formed, a hydrogen containing gas is fed to the fuel electrode, and a power generation reaction is implemented by using a hydrogen gas in the hydrogen containing gas as a main fuel, this degradation recovery processing method of a fuel cell performs a reducing agent feeding process for feeding a degradation recovering fluid containing a degradation recovering reducing agent having reduction power stronger than that of the hydrogen gas to the cell so as to abut it on the high-polymer film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-260453

(P2000-260453A)

(43)公開日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 M 8/04  
4/92  
8/10

識別記号

F I

H 01 M 8/04  
4/92  
8/10

テマコード(参考)

Z 5 H 01 8  
5 H 02 6  
5 H 02 7

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全10頁)

(21)出願番号

特願平11-56870

(22)出願日

平成11年3月4日 (1999.3.4)

(71)出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72)発明者 鈴木 稔

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 山崎 修

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74)代理人 100107308

弁理士 北村 修一郎 (外1名)

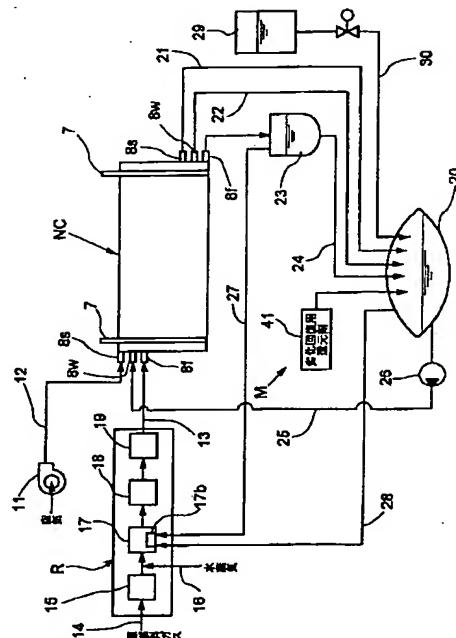
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池の劣化回復処理方法

(57)【要約】

【課題】 高分子膜に金属イオンが付着することに起因した発電性能の劣化を回復することができる燃料電池の劣化回復処理方法を提供する。

【解決手段】 電解質層としての高分子膜の一方の面に酸素極を備え、且つ、他方の面に燃料極を備えたセルが設けられ、燃料極に水素含有ガスを供給し、水素含有ガス中の水素ガスを主燃料として発電反応させる燃料電池の劣化回復処理方法であって、水素ガスよりも還元力の強い劣化回復用還元剤を含む劣化回復用流体を、高分子膜に接触させるようにセルに供給する還元剤供給処理を施す燃料電池の劣化回復処理方法。



### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質層としての高分子膜の一方の面に酸素極を備え、且つ、他方の面に燃料極を備えたセルが設けられ、前記燃料極に水素含有ガスを供給し、水素含有ガス中の水素ガスを主燃料として発電反応させる燃料電池の劣化回復処理方法であって、水素ガスよりも還元力の強い劣化回復用還元剤を含む劣化回復用流体を、前記高分子膜に接触させるように前記セルに供給する還元剤供給処理を施す燃料電池の劣化回復処理方法。

【請求項2】 前記酸素極又は前記燃料極の電極触媒として、ルテニウムを含む合金が用いられている請求項1記載の燃料電池の劣化回復処理方法。

【請求項3】 前記セルに運転用の流体を供給する運転用流体供給路が設けられ、前記還元剤供給処理においては、前記運転用流体供給路を通じて前記劣化回復用流体を供給する請求項1又は2記載の燃料電池の劣化回復処理方法。

【請求項4】 前記劣化回復用還元剤としてヒドラジン又はヒドラジウム塩を用いる請求項1～3のいずれか1項に記載の燃料電池の劣化回復処理方法。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解質層としての高分子膜の一方の面に酸素極を備え、且つ、他方の面に燃料極を備えたセルが設けられ、前記燃料極に水素含有ガスを供給し、水素含有ガス中の水素ガスを主燃料として発電反応させる燃料電池の劣化回復処理方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】高分子膜を電解質層として備えたセルが設けられた、所謂、高分子型の燃料電池においては、高分子膜にイオン導電性を持たせるために高分子膜を湿らせる必要があり、高分子膜を湿らせるための水分をセルに供給しながら運転する。ところで、電解質層として用いる高分子膜に、鉄、ニッケル等の金属イオンが付着すると、高分子膜のイオン導電性が低下して、発電性能が劣化するという問題がある。従って、燃料電池の性能を維持するためには、金属イオンがセルに侵入するのを防止する必要がある。そこで、例えば、高分子膜を加湿するために、水を直接セルに供給する場合は、セルに供給する水に金属イオンが含有されるのを抑制するために、セルに水を供給するための給水経路をテフロン等の樹脂で形成することが行われている。しかしながら、給水経路の通流経路全長にわたって、金属材料を一切用いずに樹脂で形成するのは、加工が極めて複雑になるため、従来は、給水経路において、その通流経路の極力長い範囲を樹脂で形成するようにして、金属材料で形成する範囲を極力短くするようにしていた。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来では、極力長い通流経路にわたって、給水経路を樹脂で形成するようしているため、材料費が高くなるとともに、加工が複雑になるため加工費が高くなり、これらが相俟って、製造コストが高くなるという問題があった。しかも、給水経路において、その通流経路の一部には、金属材料で形成される部分が残っているため、高分子膜に金属イオンが付着することに起因した発電性能の劣化を抑制する面においても、改善の余地があった。

【0004】本発明は、かかる実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高分子膜に金属イオンが付着することに起因した発電性能の劣化を回復することができる燃料電池の劣化回復処理方法を提供することにある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】【請求項1記載の発明】請求項1に記載の特徴構成によれば、水素ガスよりも還元力の強い劣化回復用還元剤を含む劣化回復用流体を、前記高分子膜に接触させるように前記セルに供給する還元剤供給処理を施す。

【0006】還元剤供給処理を施すと、高分子膜にトラップされている金属イオンが劣化回復用還元剤によって還元されて金属として析出する。劣化回復用還元剤による金属の析出は、燃料極や酸素極の電極に担持されている電極触媒上で選択的に起こる傾向があるため、電極触媒の近傍の高分子膜にトラップされている金属イオンを取り除くのに有効である。電極触媒近傍の高分子膜は発電反応に特に重要であることから、還元剤供給処理により、電極触媒の近傍の高分子膜にトラップされている金属イオンを取り除くことができるので、発電性能を効果的に改善することができる。従って、高分子膜に金属イオンが付着することに起因した発電性能の劣化を回復することができる燃料電池の劣化回復処理方法を提供することができるようになった。

【0007】その結果、高分子膜への金属イオンの付着に起因して発電性能が劣化してきても、適宜に還元剤供給処理を施すことにより、発電性能を改善することができるようになったので、給水経路において、樹脂で形成する通流経路の範囲を短くして、材料費を低減すると共に加工を簡単にして加工費を低減して、製造コストを低減したり、あるいは、通流経路の全長にわたって、材料費が安くて加工が簡単な金属にて形成して、製造コストを更に低減することができるようになり、燃料電池の価格を低減することができるようになった。

【0008】【請求項2記載の発明】請求項2に記載の特徴構成によれば、前記酸素極又は前記燃料極の電極触媒として、ルテニウムを含む合金が用いられている。

【0009】高分子型の燃料電池では、燃料極に発電反応用として供給する燃料極側ガスとして、通常は、天然ガスやメタノール等の炭化水素系の原燃料を水蒸気を用

いて水素含有ガスに改質処理した改質ガスを用いるが、そのような改質ガスには微量ではあるが一酸化炭素ガスが含有されている。このように燃料極側ガスに微量でも一酸化炭素ガスが含有されると、電極触媒として白金を用いる場合では、80°C程度のセルの動作温度では、一酸化炭素ガスの影響で発電電圧が低下するという問題がある。そこで、一酸化炭素ガスの影響を抑制する電極触媒として、ルテニウムを含む合金が用いられる。ところが、ルテニウムは、白金に比べて卑な金属としての性質があり、強酸である高分子膜に接すると、わずかではあるが溶解する傾向があるため、電極触媒近傍の高分子膜にルテニウムイオンがトラップされて、高分子膜のイオン導電性を低下させる。従って、電極触媒としてルテニウムを含む合金を用いると、白金を用いた場合に比べて、発電電圧を高くすることができるものの、発電性能の劣化速度が速くなるという問題がある。

【0010】そこで、電極触媒としてルテニウムを含む合金を用いた場合でも、ルテニウムイオンが高分子膜にトラップされて発電性能が劣化しても、適宜に還元剤供給処理を施すと、電極触媒の近傍の高分子膜にトラップされているルテニウムイオンが還元されて金属として析出することにより、高分子膜から金属イオンを取り除くことができ、しかも、電極触媒を活性化することができる、発電性能を改善することができる。従って、一酸化炭素ガスが含有される燃料極側ガスを用いながらも、電極触媒としてルテニウムを含む合金を用いて、発電性能を向上させた燃料電池において、本発明による劣化回復処理方法を採用すると、高分子膜に金属イオンが付着することに起因した発電性能の劣化回復の効果が特に顕著となり、好適である。

【0011】【請求項3記載の発明】請求項3に記載の特徴構成によれば、前記セルに運転用の流体を供給する運転用流体供給路が設けられ、前記還元剤供給処理においては、前記運転用流体供給路を通じて前記劣化回復用流体を供給する。

【0012】つまり、燃料電池には、本来、燃料極側ガス、酸素極側ガス、高分子膜を湿らせるための水等の各種運転用流体をセルに供給するための各種運転用流体供給路が設けられている。そこで、このような運転用流体供給路を用いることにより、劣化回復用還元剤を含む劣化回復用流体を高分子膜に接触させる状態で通流するようにセルに供給することができる。従って、劣化回復用流体をセルに供給するための供給路を新たに設けずに、既存の運転用流体供給路を用いて本発明を実施することができるので、本発明を実施するためのコストを低減することができるようになった。

【0013】【請求項4記載の発明】請求項4に記載の特徴構成によれば、前記劣化回復用還元剤としてヒドラジン又はヒドロジウム塩を用いる。

【0014】ヒドラジンやヒドロジウム塩は、セルに供

給されてもセルに悪影響を与えることがなく、しかも、還元力が強いので、劣化回復用還元剤として好適である。従って、劣化回復用還元剤としてヒドラジン又はヒドロジウム塩を用いることにより、セルに悪影響を与えることなく、しかも効率よく、高分子膜に金属イオンが付着することに起因した発電性能の劣化を回復することができる。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】以下、図面に基づいて、本発明の実施の形態を説明する。先ず、本発明による劣化回復処理を実施する燃料電池について説明する。燃料電池は、図1に示すように、電解質層としての高分子膜1の一方の面に酸素極2を備え且つ他方の面に燃料極3を備えた複数のセルC(図2参照)を、酸素極側流路、燃料極側流路及び冷却水流路を備える状態で積層したセルスタックNCと、各セルCの酸素極側流路に酸素極側ガスとして空気を供給する酸素極側ガス供給路12と、その酸素極側ガス供給路12に空気を供給する送風機11と、各セルCの燃料極側流路に燃料極側ガスとして水素含有ガスを供給する燃料極側ガス供給路13と、その燃料極側ガス供給路13に供給する水素含有ガスを炭化水素系の原燃料を原料として生成するガス生成部Rと、各セルCを冷却すると共に各セルCの高分子膜1を湿らせるための水を各セルCに供給する冷却水供給路25と、その冷却水供給路25に設けた冷却水ポンプ26を主な構成要素として備えて構成してある。

【0016】酸素極側ガス、燃料極側ガス及び冷却水は運転用流体に相当し、酸素極側ガス供給路12、燃料極側ガス供給路13及び冷却水供給路25は、各セルCに運転用流体を供給する運転用流体供給路に相当する。

【0017】図2ないし図6に基づいて、セルスタックNCについて説明を加える。先ず、セルCについて説明する。セルCは、高分子膜1の一方の面に酸素極2、集電板4及び酸素極側セパレータ5を配置し、且つ、他方の面に燃料極3、集電板4及び燃料極側セパレータ6を配置して構成している。そして、そのようなセルCの複数を、積層状態に並置し、並びに、積層方向の両端部夫々に電力取り出し用の集電部7を設けて、セルスタックNCを構成している。

【0018】酸素極側セパレータ5は、酸素極2側の面に、酸素極側ガスを通流させる酸素極側流路を形成する酸素極側ガス通流溝5sを形成し、反対側の面に、冷却水流路を形成する冷却水通流溝5wを形成している。燃料極側セパレータ6は、燃料極3側の面に、燃料極側ガスを通流させる燃料極側流路を形成する燃料極側ガス通流溝6fを形成し、反対側の面に、酸素極側セパレータ5の冷却水通流溝5wと対面称となる冷却水流路形成用の冷却水通流溝6wを形成している。

【0019】更に、高分子膜1、酸素極側セパレータ5及び燃料極側セパレータ6の夫々には、それらを重ねた

ときに夫々が積層方向に連なる状態で、厚さ方向に貫通する6個の孔1h, 5h, 6hを形成してある。積層方向において、高分子膜1、酸素極側セパレータ5及び燃料極側セパレータ6の夫々に形成する6個の孔1h, 5h, 6hのうち、2個は酸素極側ガス通流溝5sの通流経路の両端部に各別に重なり、別の2個は燃料極側ガス通流溝6fの通流経路の両端部に各別に重なり、残りの2個は冷却水通流溝5w, 6wの通流経路の両端部に各別に重なる。

【0020】従って、セルスタックNCには、高分子膜1、酸素極側セパレータ5及び燃料極側セパレータ6夫々の孔1h, 5h, 6hが積層方向に連なって形成される通路が6本形成されるが、それらのうちの2本は、各酸素極側ガス通流溝5sの通流経路の両端部に各別に連通し、別の2本は、各燃料極側ガス通流溝6sの通流経路の両端部に各別に連通し、残りの2本は、各冷却水通流溝5w, 6wの通流経路の両端部に各別に連通している。尚、各酸素極側ガス通流溝5sの通流経路の両端部に各別に連通する2本の通路を、酸素極側連通路Tsと、各燃料極側ガス通流溝6fの通流経路の両端部に各別に連通する2本の通路を燃料極側連通路Tfと、各冷却水通流溝5w, 6wの通流経路の両端部に各別に連通する2本の通路を冷却水側連通路Twと夫々称する。

【0021】高分子膜1は、フッ素樹脂系のイオン交換膜（ナフィオン等）にて形成してある。酸素極2はカーボンから成る多孔状の導電材にて形成し、白金から成る電極触媒を担持しており、燃料極3は、カーボンから成る多孔状の導電材にて形成し、白金とルテニウムの合金から成る電極触媒を担持してある。集電板4は、多孔状のカーボンペーパ等にて形成し、酸素極側セパレータ5はカーボン等から成る気密性の導電材にて形成し、燃料極側セパレータ6は、カーボン等から成る多孔状の導電材にて形成してある。そして、冷却水通流溝5w, 6wにて形成される冷却水流路を通流する冷却水の圧力が、燃料極側ガス通流溝6fにて形成される燃料極側流路を通流する燃料極側ガスの圧力よりも高くなるようにして、図7にも示すように、冷却水流路を通流する冷却水の一部を燃料極側流路側に燃料極側セパレータ6を通過させ、そのように燃料極側セパレータ6を通過させた水によって高分子膜1を湿らせるようにしてある。

【0022】更に、図6に示すように、セルスタックNCの積層方向の両端部夫々に端板9を設けてある。一方の端板9には、2本の酸素極側連通路Tsのうちの一方の端部に連通接続する酸素極側ガス用接続部8s、2本の燃料極側連通路Tfのうちの一方の端部に連通接続する燃料極側ガス用接続部8f、及び、2本の冷却水連通路Twのうちの一方の端部に連通接続する冷却水用接続部8wを備えてある。又、他方の端板9には、2本の酸素極側連通路Tsのうちの他方の端部に連通接続する酸素極側ガス用接続部8s、2本の燃料極側連通路Tfの

うちの他方の端部に連通接続する燃料極側ガス用接続部8f、及び、2本の冷却水連通路Twのうちの他方の端部に連通接続する冷却水用接続部8wを備えてある。

【0023】尚、2個の酸素極側ガス用接続部8sのうち、一方は酸素極側ガスの供給用として、他方は酸素極側ガスの排出用として用い、2個の燃料極側ガス用接続部8fのうち、一方は燃料極側ガスの供給用として、他方は燃料極側ガスの排出用として用い、並びに、2個の冷却水用接続部8wのうち、一方は冷却水の供給用として、他方は冷却水の排出用として用いる。

【0024】そして、供給用の酸素極側ガス用接続部8sから酸素極側ガスを、供給用の燃料極側ガス用接続部8fから燃料極側ガスを、並びに、供給用の冷却水用接続部8wから冷却水を夫々供給する。すると、酸素極側ガスは、各図中において実線矢印にて示すように、一方の酸素極側連通路Tsから各セルCの酸素極側流路に供給され、酸素極側流路を通流してから、他方の酸素極側連通路Tsに流出し、その酸素極側連通路Tsを通流して排出用の酸素極側ガス用接続部8sから排出される。又、冷却水は、各図中において一点鎖線矢印にて示すように、一方の冷却水連通路Twから各セルCの冷却水流路に供給されて、冷却水流路を通流し、その一部は燃料極側セパレータ6を燃料極側流路側に通過し（図6及び図7参照）、残部が他方の冷却水連通路Twに流出し、その冷却水連通路Twを通流して排出用の冷却水用接続部8wから排出される。又、燃料極側ガスは、各図中において二点鎖線矢印にて示すように、一方の燃料極側連通路Tfから各セルCの燃料極側流路に供給されて、燃料極側流路を通流し、燃料極側セパレータ6を通過してきた冷却水とともに、他方の燃料極側連通路Tfに流出し、冷却水と共に、その燃料極側連通路Tfを通流して排出用の燃料極側ガス用接続部8fから排出される。

【0025】そして、各セルCにおいては、燃料極側セパレータ6を燃料極側流路に通過してきた冷却水によって高分子膜1が湿らされる状態で、酸素極側ガス中の酸素と燃料極側ガス中の水素との電気化学反応により発電される。又、冷却水の通流により、各セルCの温度が所定の温度に維持される。

【0026】尚、各セルCの酸素極側流路を通流して、酸素極側ガス用接続部8sから排出される酸素極側ガスには、各セルCでの発電反応により生じた水蒸気が含まれている。詳細は後述するが、排出用の冷却水用接続部8wから排出される水、排出用の酸素極側ガス用接続部8sから排出される酸素極側ガスから回収した水、及び、排出用の燃料極側ガス用接続部8fから排出される水を、冷却水供給路25を通じて、供給用の冷却水用接続部8wから各セルCに冷却用並びに高分子膜1の加温用として循環供給するようにしてある。

【0027】図1に示すように、供給用の酸素極側ガス用接続部8sに酸素極側ガスとして空気を供給すべく、

送風機 1 1 と供給用の酸素極側ガス用接続部 8 s とを酸素極側ガス供給路 1 2 にて接続してある。ガス生成部 R にて生成された水素含有ガスを燃料極側ガスとして供給用の燃料極側ガス用接続部 8 f に供給すべく、ガス生成部 R と供給用の燃料極側ガス用接続部 8 f とを燃料極側ガス供給路 1 3 にて接続してある。

【0028】図1に示すように、ガス生成部 R は、原燃料供給路 1 4 を通じて供給される原燃料ガスとしての天然ガスを脱硫処理する脱硫器 1 5 、その脱硫器 1 5 から排出される脱硫原燃料ガスと水蒸気路 1 6 を通じて供給される水蒸気とを改質処理して水素ガスと一酸化炭素ガスを生成する改質器 1 7 、その改質器 1 7 から排出されるガス中の一酸化炭素ガスと水蒸気とを変成処理して水素ガスと二酸化炭素ガスを生成する変成器 1 8 、及び、その変成器 1 8 から排出されるガス中から一酸化炭素ガスを除去する CO 除去器 1 9 を備えて構成してある。そして、一酸化炭素ガスの含有量の少ない水素含有ガスを生成するように構成してある。改質器 1 7 には、改質反応用の熱を与えるためのバーナ 1 7 b を備えてある。

尚、CO 除去器 1 9 は、一酸化炭素ガスのみを選択的に酸化するように構成したり、一酸化炭素ガスのみを選択的にメタン化するように構成する。

【0029】次に、図1に基づいて、排出用の冷却水用接続部 8 w から排出される水、排出用の酸素極側ガス用接続部 8 s から排出される酸素極側ガスから回収した水、及び、排出用の燃料極側ガス用接続部 8 f から排出される水を、冷却水供給路 2 5 を通じて、供給用の冷却水用接続部 8 w から各セル C に冷却用並びに高分子膜 1 の加湿用として循環供給するための構成について説明を加える。

【0030】水蒸気を凝結させて水を回収する凝結器 2 0 を設け、その凝結器 2 0 の気相部と排出用の酸素極側ガス用接続部 8 s とを酸素極側ガス排出路 2 1 にて接続し、前記気相部と排出用の冷却水用接続部 8 w とを冷却水排出路 2 2 にて接続し、前記気相部と排出用の燃料極側ガス用接続部 8 f とを燃料極側ガス排出路 2 4 にて接続し、その燃料極側ガス排出路 2 4 に気液分離器 2 3 を介装してある。凝結器 2 0 の液相部と供給用の冷却水用接続部 8 w とを冷却水供給路 2 5 にて接続するとともに、その冷却水供給路 2 5 に冷却水ポンプ 2 6 を設けてある。

【0031】凝結器 2 0 、酸素極側ガス排出路 2 1 、冷却水排出路 2 2 、気液分離器 2 3 、燃料極側ガス排出路 2 4 及び冷却水供給路 2 5 等、セル C を冷却すると共に高分子膜 1 を加湿するための水をセル C に循環供給するための構成を形成する各部材は、ステンレス等の金属材料にて形成してある。

【0032】又、気液分離器 2 3 で分離された燃料極側ガスを改質装置 1 7 のバーナ 1 7 b に供給すべく、気液分離器 2 3 の気相部とバーナ 1 7 b とを燃焼用ガス路 2

7 にて接続し、並びに、凝結器 2 0 で分離された空気をバーナ 1 7 b に供給すべく、凝結器 2 0 の気相部とバーナ 1 7 b とを燃焼用空気路 2 8 にて接続してある。更に、凝結器 2 0 を通じて純水を冷却水として補給すべく、純水タンク 2 9 と凝結器 2 0 とを補給水路 3 0 にて接続してある。

【0033】つまり、排出用の冷却水用接続部 8 w から排出された冷却水を冷却水排出路 2 2 を通じて凝結器 2 0 に供給して、その液相部で貯留し、排出用の酸素極側ガス用接続部 8 s から排出された酸素極側ガスを酸素極側ガス排出路 2 1 を通じて凝結器 2 0 の気相部に供給して、そこで酸素極側ガス中に含まれる水蒸気を凝結させて、その凝結水を液相部で貯留し、排出用の燃料極側ガス用接続部 8 f から排出された燃料極側ガスと冷却水を気液分離器 2 3 で気液分離して、冷却水を燃料極側ガス排出路 2 4 を通じて凝結器 2 0 に供給して、その液相部で貯留し、並びに、凝結器 2 0 に貯留されている冷却水を冷却水ポンプ 2 6 によって冷却水供給路 2 5 を通じて、供給用の冷却水用接続部 8 w に圧送して、各セル C に供給するのである。

【0034】気液分離器 2 3 で分離された燃料極側ガスを燃焼用ガス路 2 7 にて改質装置 1 7 のバーナ 1 7 b に供給し、並びに、凝結器 2 0 で分離された空気を燃焼用空気路 2 8 にてバーナ 1 7 b に供給し、バーナ 1 7 b において、各セル C から排出された燃料極側ガスを各セル C から排出された酸素極側ガスにより燃焼させて、改質反応用の熱を与えるのである

【0035】次に、図1に基づいて、水素ガスよりも還元力の強い劣化回復用還元剤を含む劣化回復用流体を高分子膜 1 に接触させる状態でセル C に供給する還元剤供給処理を施す劣化回復処理装置 M について説明を加える。所定量の劣化回復用還元剤を凝結器 2 0 に供給すべく、還元剤供給装置 4 1 を凝結器 2 0 に接続してある。還元剤供給装置 4 1 は、劣化回復用還元剤の供給量を調節自在に構成してあり、シリジン、ディスペンサ等により構成する。

【0036】従って、劣化回復処理装置 M は、還元剤供給装置 4 1 と、凝結器 2 0 と、凝結器 2 0 を各セル C に對して接続する冷却水供給路 2 5 と、その冷却水供給路 2 5 に設けた冷却水ポンプ 2 6 とを備えて構成してある。つまり、劣化回復処理装置 M は、運転用流体供給路に相当する冷却水供給路 2 5 を用いて、劣化回復用流体を各セル C に供給するよう構成してある。つまり、還元剤供給処理においては、運転用流体供給路に相当する冷却水供給路 2 5 を通じて劣化回復用流体を各セル C に供給するよう構成してある。

【0037】そして、劣化回復処理装置 M を用いて、還元剤供給処理を施すには、還元剤供給装置 4 1 により、劣化回復用還元剤として例えばヒドラジンを、凝結器 2 0 に対して、そこに貯留されている冷却水に対する濃度

が所定濃度になるように供給して、劣化回復用流体として所定濃度（例えば、0.5%）のヒドラジン水溶液を生成する。すると、冷却水ポンプ26の作用によって、ヒドラジン水溶液は、冷却水供給路25を通じて供給用の冷却水用接続部8wに供給され、一方の冷却水連通路Twから各セルCの冷却水流路に供給されて冷却水流路を通流する。各セルCの冷却水流路を通流するヒドラジン水溶液の一部は、燃料極側セパレータ6を燃料極側流路側に通過し、燃料極側流路を高分子膜1に接触しながら通流して、燃料極側連通路Tfに流出し、その燃料極側連通路Tfを通流して排出用の燃料極側ガス用接続部8fから排出され、残部は、他方の冷却水連通路Twに流出し、その冷却水連通路Twを通流して排出用の冷却水用接続部8wから排出される。冷却水用接続部8wから排出されたヒドラジン水溶液は冷却水排出路22を通じて凝結器20に戻され、燃料極側ガス用接続部8fから排出されたヒドラジン水溶液は燃料極側ガス排出路24を通じて凝結器20に戻される。

【0038】各セルCにおいては、燃料極側流路を通流するヒドラジン水溶液は、多孔状の集電板4及び多孔状の燃料極3を通過して、高分子膜1に接触する状態で通流するので、ヒドラジンの還元作用により、電極触媒の近傍の高分子膜1にトラップされている金属イオンが還元されて金属として析出し、発電性能が回復する。

【0039】このように、劣化回復処理装置Mは、劣化回復用流体としてのヒドラジン水溶液を、各セルCの高分子膜1に接触させる状態で通流させるように、各セルCに循環供給するように構成してある。従って、劣化回復処理装置Mを用いて、還元剤供給処理を施した後は、そのままの状態で、即ち、冷却水にヒドラジンが含有された状態で、通常の運転を継続することになる。冷却水中のヒドラジン濃度は運転時間の経過とともに薄くなつて、金属イオンの還元能力が低下し、更に、運転時間が経過して、セルCの発電性能が再び劣化していくと、適宜に劣化回復処理装置Mを用いて還元剤供給処理を施すのである。

【0040】次に、劣化回復処理装置Mを用いて還元剤供給処理を施すことにより、高分子膜1に金属イオンが付着することに起因した発電性能の劣化を回復することができることを検証した結果を、下記に説明する。電極有効面積が $100\text{ cm}^2$ の上述の如きセルCの10個を、上述の如く積層してセルスタックNCを形成し、そのセルスタックNCを用いて、上述の如く燃料電池を構成した。そして、酸素極側ガスとして空気を、並びに、燃料極側ガスとして、水素が75%、二酸化炭素が25%の組成の水素含有ガスを、夫々、空気利用率が30%に、並びに、水素利用率が80%になるように供給し、セル温度が $70^\circ\text{C}$ 、電流密度が $300\text{ mA/cm}^2$ の発電条件で作動させた。

【0041】初期の1セル当たりの平均発電電圧は6.8

3mVであったものが、3000時間経過後には5.98mVにまで低下した。そして、3000時間経過した時点で、劣化回復処理装置Mを用いて還元剤供給処理を施し、以後、そのままの状態で運転を継続した。尚、還元剤供給処理においては、凝結器20内の0.2リットルの貯留量の水に対して、濃度が0.5%になるようにヒドラジンを供給した。3100時間経過時点で、1セル当たりの平均発電電圧は6.25mVにまで上昇し、発電性能が改善されたことが検証できた。

【0042】【別実施形態】次に別実施形態を説明する。

(イ) 上記の実施形態においては、劣化回復処理装置Mは、還元剤供給処理を人為的に行うように構成する場合について例示した。これに代えて、図8に示すように、劣化回復処理装置Mに、セルスタックNCの出力電圧を計測する電圧計測器42と、その電圧計測器42の計測情報に基づいて、前記出力電圧が設定値以下になると、設定量の還元剤を供給するように還元剤供給装置41を制御する制御装置43を設けて、還元剤供給処理を自動的に実行するように、劣化回復処理装置Mを構成しても良い。

【0043】又、電圧計測器42を省略して、制御装置43に、燃料電池の運転時間を計時する機能を備えさせ、制御装置43を、その計時情報に基づいて還元剤供給装置41を制御するように構成して、燃料電池の運転経過時間に基づいて還元剤供給処理を自動的に実行するように構成しても良い。

【0044】(ロ) 還元剤供給装置41は、上記の実施形態のように、シリンジ、ディスペンサー等で構成する以外に、例えば、液状の劣化回復用還元剤又は劣化回復用還元剤の水溶液を貯留するタンクと、そのタンクを凝結器20に接続する管路と、その管路に設けた開閉弁を備えて構成することができる。

【0045】(ハ) 上記の実施形態においては、通常の運転を継続する状態で、還元剤供給処理を施す場合について例示したが、これに代えて、通常の運転を一旦停止させてから、還元剤供給処理を所定時間の間実行し、その後、劣化回復用流体を排出させて、純水タンク29から凝結器20に冷却水を補給してから、通常の運転を再開させても良い。

【0046】(ニ) 上記の実施形態においては、運転用流体供給路としての冷却水供給路25を通じて劣化回復用流体を供給するように構成する場合について例示したが、運転用流体供給路としての燃料極側ガス供給路13又は酸素極側ガス供給路12を通じて劣化回復用流体を供給するように構成してもよい。但し、この場合は、通常の運転を一旦停止させて、還元剤供給処理を所定時間の間実行することになる。

【0047】(ホ) 上記の実施形態では、本来設けてある運転用流体供給路としての冷却水供給路25を利用

して、劣化回復用流体を供給するように構成する場合について例示したが、劣化回復用流体を各セルCに供給するための供給路を専用に設けても良い。

【0048】(ヘ) 上記の実施形態においては、発電性能が劣化すると、適宜に還元剤供給処理を施す場合について例示したが、通常の運転を継続しながら、冷却水中のヒドラジンの濃度が常時、所定の範囲に維持されるように、還元剤供給処理を施すようにしても良い。

【0049】(ト) 劣化回復用還元剤は、上記の実施形態において例示したヒドラジンに限定されるものではない。例えば、ヒドロジウム塩を使用することができる。

【0050】(チ) 本発明は、上記の実施形態において例示した如き、高分子膜1を加湿するための水を直接にセルCに供給するように構成した内部加湿方式の燃料電池以外にも、種々の型式の燃料電池に適用することができる。例えば、以下に説明するように構成した内部加湿方式の燃料電池にも適用することができる。即ち、燃料極側セパレータ6は気密状に形成する。そして、高分子膜1の一方の側に水の流路を、且つ、他方の側に燃料極側ガスの流路を備えた燃料極側ガス加湿部と、高分子膜1の一方の側に水の流路を、且つ、他方の側に酸素極側ガスの流路を備えた酸素極側ガス加湿部とをセルスタックNCの積層方向の端部に設ける。更に、燃料極側ガス加湿部及び酸素極側ガス加湿部の各水流路の流入側夫々を、排出用の冷却水側連通路Twの終端部に連通接続し、燃料極側ガス加湿部における燃料極側流路の流出部を、供給用の燃料極側連通路Tfの始端部に連通接続し、並びに、酸素極側ガス加湿部における酸素極側流路の流出部を、供給用の酸素極側連通路Tsの始端部に連通接続する。そして、供給用の酸素極側ガス用接続部8sを前記酸素極側ガス加湿部における酸素極側流路の流入部に対して接続し、供給用の燃料極側ガス用接続部8fを前記燃料極側ガス加湿部における燃料極側流路に対して接続する。

【0051】つまり、燃料極側ガス加湿部において、高分子膜1を透過した水蒸気により、燃料極側ガスが加湿され、そのように加湿された燃料極側ガスが、燃料極側連通路Tfを通じて各セルCの燃料極側流路に供給され、各セルCの高分子膜1が加湿される。並びに、酸素極側ガス加湿部において、高分子膜1を透過した水蒸気

により、酸素極側ガスが加湿され、そのように加湿された酸素極側ガスが、酸素極側連通路Tsを通じて各セルCの酸素極側流路に供給されて、各セルCの高分子膜1が加湿される。

【0052】あるいは、セルスタックNCの外部で加湿した燃料極側ガスや酸素極側ガスをセルスタックNCに供給して、燃料極側ガスや酸素極側ガスに含まれる水分により高分子膜1を加湿する外部加湿方式の燃料電池にも適用することができる。

【0053】但し、これらの場合は、燃料極側ガス供給路13又は酸素極側ガス供給路12を通じて劣化回復用流体を供給して、劣化回復用流体を燃料極側流路又は酸素極側流路を通過させることにより、劣化回復用流体を高分子膜1に接触する状態で通流させることになる。

【0054】(リ) 上記の実施形態においては、電極触媒としては、白金とルテニウムの合金から成るもの要用いる場合について例示したが、これに代えて、白金から成るもの、コバルトを含む合金から成るもの、又は、スズを含む合金から成るもの用いることができる。

(ヌ) 燃料極側ガスとして用いる水素含有ガスは、上記の実施形態において例示した天然ガス以外に、アルコール等種々の炭化水素系の原料を改質処理して生成することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態にかかる劣化回復処理装置を備えた燃料電池の全体構成を示すブロック図

【図2】セルの分解斜視図

【図3】セルスタックの要部の分解斜視図

【図4】セルスタックの要部の分解斜視図

【図5】セルスタックの要部の分解斜視図

【図6】セルスタックの全体概略構成を示す図

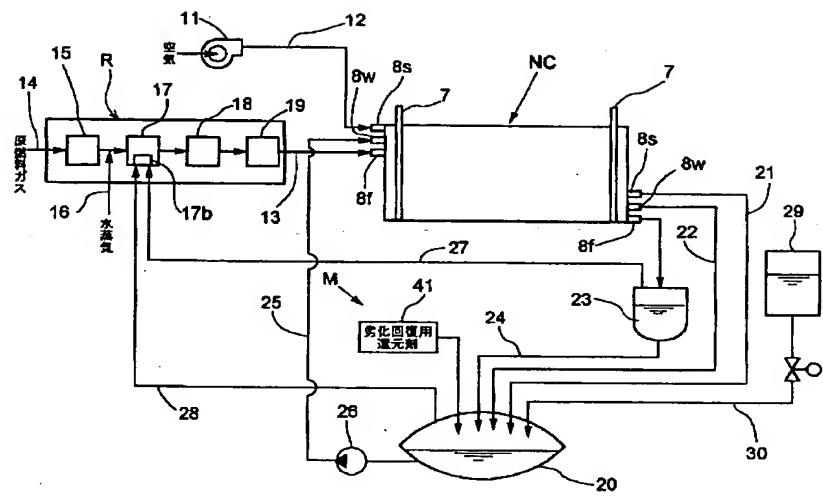
【図7】セルスタックの要部のセル積層方向での断面図

【図8】別実施形態にかかる劣化回復処理装置を備えた燃料電池の全体構成を示すブロック図

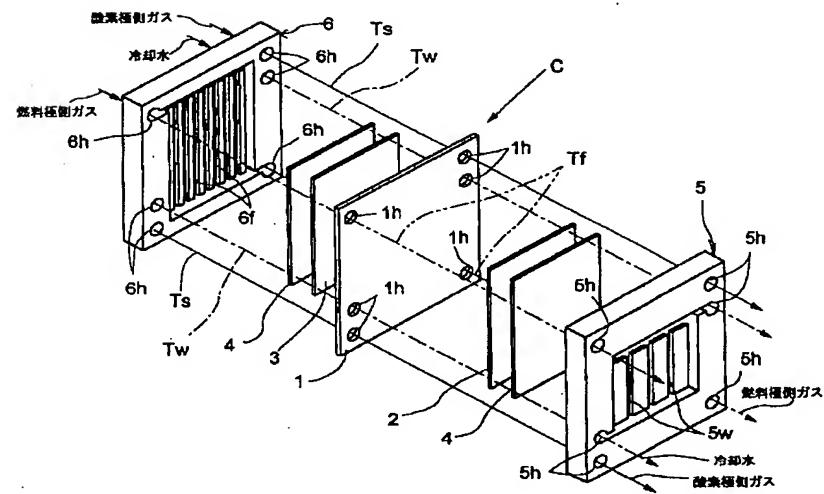
#### 【符号の説明】

- 1 高分子膜
- 2 酸素極
- 3 燃料極
- 25 運転用流体供給路
- C セル

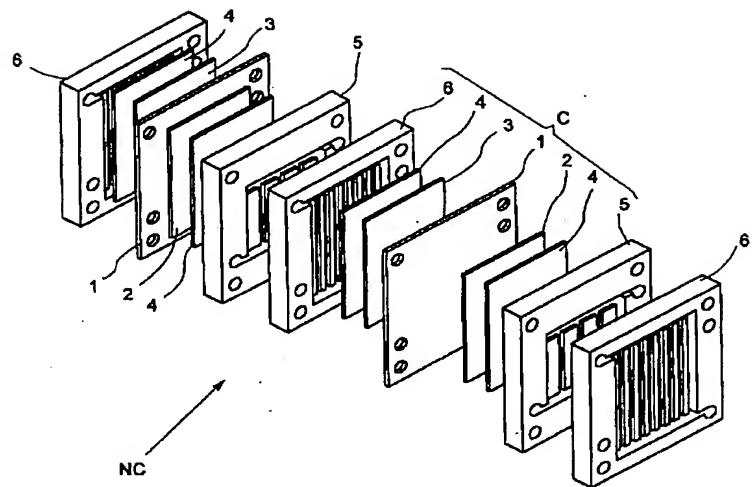
【図 1】



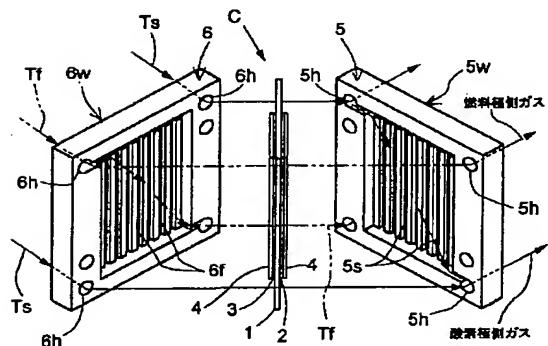
【図 2】



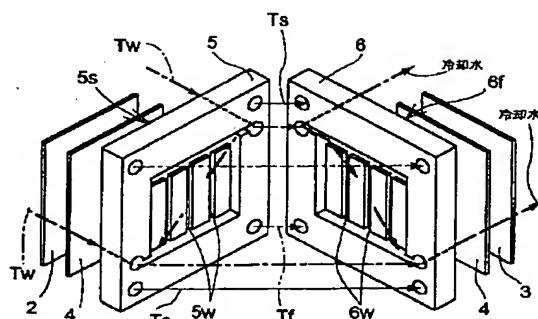
【図3】



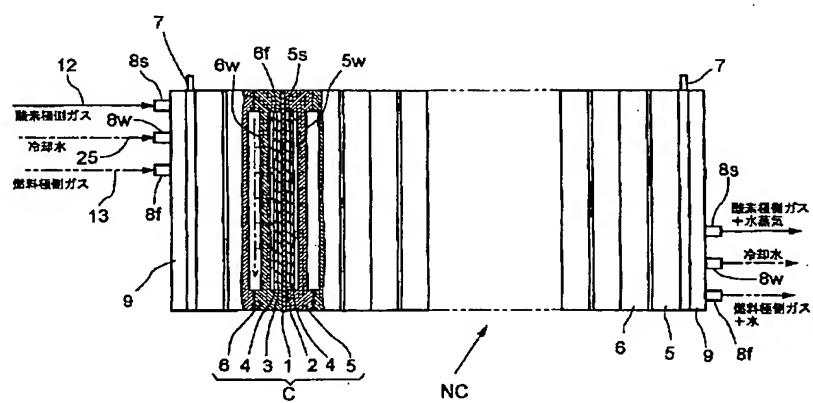
【図4】



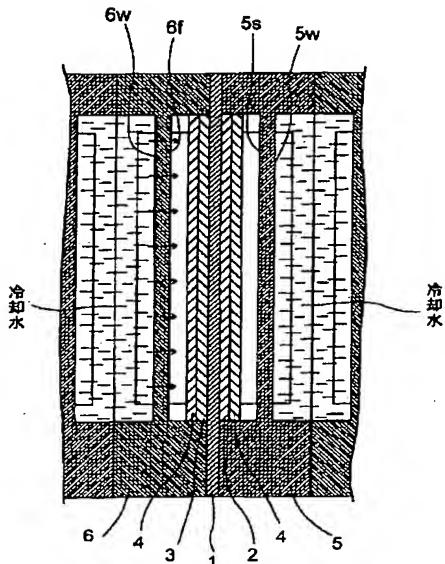
【図5】



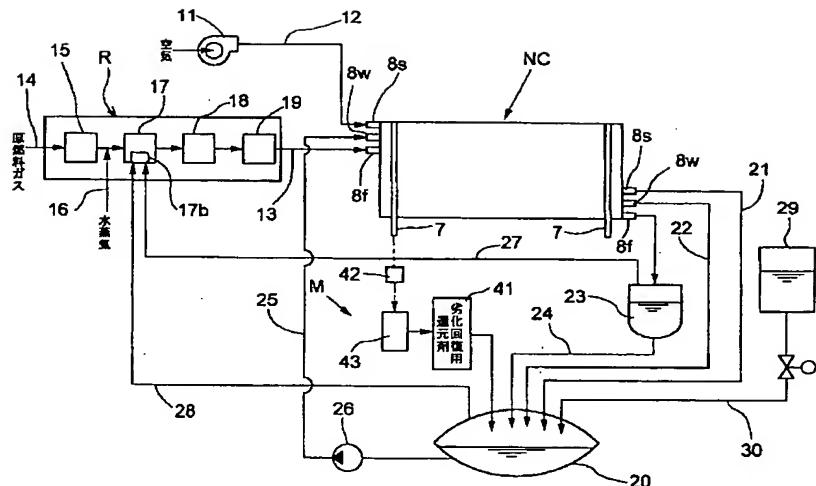
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 越後 满秋

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 EE03

5H026 AA06 BB10 CC03 CC08 CX05

EE08 EE18

5H027 AA06 CC06